

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-265733

(43)Date of publication of application : 24.09.2004

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/04

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

---

(21)Application number : 2003-054881

(71)Applicant : TDK CORP

NATIONAL INSTITUTE FOR  
MATERIALS SCIENCE

(22)Date of filing : 28.02.2003

(72)Inventor : KURIHARA MASAHIRO

MARUYAMA SATORU

ISHIGAKI TAKAMASA

---

## (54) MANUFACTURING METHOD OF ELECTRODE AND MANUFACTURING METHOD OF BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve battery characteristics such as reversible capacitance and initial charge/discharge efficiency with excellent repeatability in a lithium ion secondary battery with an electrode using a carbonaceous material put under surface treatment by thermal plasma or the like.

SOLUTION: In manufacturing the electrode with the carbonaceous material put under the surface treatment bonded with a binder, a process of transferring the carbonaceous material into rare gas without exposing it in air and bonding it with the binder in the rare gas is provided after the surface treatment.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-265733

(P2004-265733A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004. 9. 24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/04 A	5H029
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 D	5H050
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-54881 (P2003-54881)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成15年2月28日 (2003. 2. 28)		T D K 株式会社
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成13年度、独立行政法人 物質・材料研究機構、産業再生法第30条の適用を受けるもの)			東京都中央区日本橋1丁目13番1号
		(71) 出願人	301023238
			独立行政法人物質・材料研究機構
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号
		(74) 代理人	100082865
			弁理士 石井 陽一
		(72) 発明者	栗原 雅人
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	丸山 哲
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極の製造方法および電池の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 熱プラズマ等により表面処理した炭素質材料を用いた電極を有するリチウムイオン二次電池において、可逆容量、初回の充放電効率等の電池特性を再現性よく向上させる。

【解決手段】 表面処理された炭素質材料がバインダにより結合された電極を製造するに際し、表面処理終了後、空気にさらすことなく希ガス中に炭素質材料を移行させ、希ガス中でバインダにより炭素質材料を結合する工程を設ける。

【選択図】 なし

FP04-0233-
00WO-TD
04.11.-2
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

表面処理された炭素質材料がバインダにより結合された電極を製造する方法であって、表面処理終了後、空気にさらすことなく希ガス中に炭素質材料を移行させ、希ガス中でバインダにより炭素質材料を結合する工程を有する電極の製造方法。

## 【請求項 2】

前記表面処理が、還元性雰囲気中、酸化性雰囲気中または反応性雰囲気中における熱プラズマ処理である請求項 1 の電極の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 の方法により製造した電極を用いてリチウムイオン二次電池を製造するに際し前記電極を空気にさらさないように、製造工程の少なくとも一部を希ガス中で実施する電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素質材料を含有する電極を製造する方法と、この電極を用いてリチウムイオン二次電池を製造する方法とに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年のモバイル電子機器における小型化、軽量化、高機能化はめざましいものがあり、これらの機器の電源である二次電池に対しても、高エネルギー密度化が望まれている。特に、二次電池のなかでも、正極にコバルト酸リチウムを負極に炭素材料をそれぞれ用いたリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を有する二次電池として携帯電話などに広く用いられている。

## 【0003】

リチウムイオン二次電池の高性能化を図る上では、電極材料の選択が重要である。負極材料である炭素材料は多様性に富んでおり、高結晶性の黒鉛から高分子を炭化したものまで、様々な炭素材料が検討されている。

## 【0004】

電池の充放電電位、可逆容量、サイクル特性といった電気化学特性は、負極活物質として用いられる炭素材料の結晶化度（黒鉛化度）、表面形態、内部構造、表面化学組成などに強く依存する。また、負極活物質に炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池では、初回の充電時に負極活物質表面上に形成される SEI (Solid Electrolyte Interface) による特性への影響が大きい。SEI は、負極活物質と電解液との反応によって生成し、いったん SEI が形成されるとそれ以上の反応が抑制されるため、黒鉛の層間へのリチウム挿入が可能となる。しかし、SEI は、不可逆容量を生む原因の一つである。また、電池の安全性に関わる熱安定性は、SEI の安定性に左右される。SEI は、負極活物質と電解液との反応により形成されるという機構上、カルボキシ基やカルボニル基などの含酸素官能基の炭素粒子表面における量や、炭素粒子の表面結晶性といった炭素材料の表面構造の影響を大きく受ける。

## 【0005】

これまで、良好な電池特性を得るために、炭素材料の表面改質を行うことが提案されている。たとえば、特許文献 1（特開平 10-92432 号公報）および特許文献 2（特開 2000-223121 号公報）には、熱プラズマによって炭素粒子を表面処理する方法が開示されている。

## 【0006】

## 【特許文献 1】

特開平 10-92432 号公報

## 【特許文献 2】

特開 2000-223121 号公報

10

20

30

40

50

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

熱プラズマは、中圧（10～70 kPa 程度）から1気圧において発生するプラズマであり、通常の低圧プラズマと異なり熱平衡に近いプラズマが得られるため、単にプラズマ等で局所的な反応を行うだけでなく、系に存在する物質まで高温にすることができる。したがって、熱プラズマにより高温相の生成および表面改質の両方が可能になる。具体的な現象としては、例えばプラズマガスに $N_2$ を用いたときの表面の窒素化、 $H_2$ を用いたときの表面の水素化、あるいは原子レベルでの物理的破壊、あるいは粒子表面のクリーニング等が考えられる。

## 【0008】

熱プラズマを炭素粒子の表面処理に用いる場合、材料粒子（炭素粒子または樹脂粒子）を熱プラズマ雰囲気を用いて超高温処理によって黒鉛化し、さらに、表面をイオン、ラジカル等で叩いて修飾する。表面処理後の炭素粒子を負極に用いることにより、リチウムイオン二次電池の充放電特性を向上させることができる。

## 【0009】

本発明は、熱プラズマ等により表面処理した炭素質材料を用いた電極を有するリチウムイオン二次電池において、可逆容量、初回の充放電効率等の電池特性を再現性よく向上させることを目的とする。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的は、下記の本発明によって達成される。

本発明では、表面処理された炭素質材料がバインダにより結合された電極を製造するに際し、表面処理終了後、空気にさらすことなく希ガス中に炭素質材料を移行させ、希ガス中でバインダにより炭素質材料を結合する工程を設ける。

前記表面処理は、還元性雰囲気中、酸化性雰囲気中または反応性雰囲気中における熱プラズマ処理であることが好ましい。

このようにして製造した電極を用いてリチウムイオン二次電池を製造するに際しては、前記電極を空気にさらさないように、製造工程の少なくとも一部を希ガス中で実施する。

## 【0011】

## 【作用および効果】

本発明の発明者らは、炭素粒子を熱プラズマ処理した後、昇温脱離質量分析計（TDS）により測定を行ったところ、水酸基に由来するガスが炭素粒子表面から大量に発生することが確認された。従来、熱プラズマ処理後の炭素粒子は、熱プラズマ処理装置から回収される際にいったん空気にさらされ、次いで、バインダで結合されて電極となり、非水系溶媒を用いた電池に組み込まれる。炭素粒子表面の上記水酸基は、熱プラズマ処理後にさらされた空気中の酸素や水分に由来すると考えられる。

## 【0012】

発明者らは、表面処理後に炭素粒子表面に吸着した水酸基等の吸着種が、炭素粒子の電極材料としての特性に何らかの影響を及ぼしているのではないかと考え、表面処理後、空気にさらすことなく電極化および電池製造を行った。このようにして得た電池について容量および充放電特性を測定することにより上記吸着種の影響を調べたところ、熱プラズマ処理後に空気に触れた炭素粒子を用いた電池に比べ、熱プラズマ処理後に空気と接触させなかった炭素粒子を用いた電池は、可逆容量および初回の充放電効率のいずれもが優れていた。

## 【0013】

空気との接触を避けることにより電池特性が向上するメカニズムとしては、炭素粒子表面に水分が吸着しなかったために、水の電気分解による不可逆容量増大（初回の充放電効率低下）が生じなかったことが推定される。また、過剰な官能基が粒子表面に吸着しないために前記SEIの生成量が適切となる結果、不可逆容量が低減（初回の充放電効率が向上）したものと推定される。

10

20

30

40

50

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

本発明では、表面処理された炭素質材料をバインダにより結合することにより電極を作製する。以下では、表面処理方法として、還元性雰囲気中、酸化性雰囲気中または反応性雰囲気中における熱プラズマ処理を例に挙げて説明する。

## 【0015】

熱プラズマ処理の対象となる材料は、炭素質材料であるか、熱プラズマ処理により炭素質材料となる材料、すなわち焼成により炭化可能な材料である。

## 【0016】

熱プラズマ処理により炭素質材料となる材料としては、たとえば、フェノール樹脂、アクリル系樹脂、フラン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン（PVC）、ポリアクリロニトリル等の鎖状ビニル系高分子、ポリフェニレンのようなビフェニル結合からなる高分子などの各種樹脂が挙げられ、含窒素樹脂、たとえばポリアニリン、ポリイミド、ナイロン等のポリアミド、窒素含有フェノール樹脂なども使用可能である。また、このほか、多糖類等の各種糖類を用いることも可能である。これらのうちではフェノール樹脂、好ましくは真球状のフェノール樹脂が好ましい。

## 【0017】

熱プラズマ処理の対象となる炭素質材料としては、グラファイト、グラッシーカーボン、パイロリティックグラファイト、カーボンファイバー、カーボンペースト、活性炭などのいずれであってもよいが、特に、黒鉛系炭素質材料が好ましい。黒鉛系炭素質材料としては、黒鉛もしくは黒鉛に近い高い結晶性を有するものであれば特に制限はなく、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）などが挙げられる。なかでも天然黒鉛、人造黒鉛、MCMB等が好ましい。これらのうちでは、特にMCMBが好ましい。MCMBはピッチから得られる真球状の炭素質材料を黒鉛化したもので、従来の黒鉛材料に比べ電極材料作製上において取扱いが容易である。すなわち、流動性に優れているので、熱プラズマ処理に供するのに適し大量処理が可能で生産性に優れる。また、電極を形成する際の膜化が容易である。

## 【0018】

なお、カーク・オスマー化学大辞典（丸善）P P 8 2 4に記載されているように、一般に、用語としての炭素と黒鉛とは混同して用いられることが多いが、本来は同義ではない。すなわち、炭素、人造炭素、無定形炭素、焼成炭素など一般に炭素といわれるものは、フィラー（骨材）といわれる固体炭素の粒子（石油コークス、カーボンブラック、無煙炭など）を、コールタールピッチや石油ピッチのようなバインダ（結合材）と混合し、型込みや押出しによって成形したのち、不活性雰囲気の中で1800～1400℃で焼成した製品に対する呼称である。フィラーは最終製品の本体をなす材料である（充填材とも呼ばれる）。成形された焼成前の材料は、グリーンカーボン（生（なま）成形品）と称される。一方、人工（人造）黒鉛、合成黒鉛、電気黒鉛、黒鉛化炭素など一般に黒鉛といわれるものは、上記の炭素をさらに2400℃以上（望ましくは2800～3000℃）の高温で熱処理した炭素材のことである。この定義に従えば、MCMBはピッチから得られた炭素を黒鉛化したものである。なお、現時点では上述したピッチから得られるMCMBが広く使用されているが、本発明に利用できる黒鉛系炭素材料としては、真球状等、流動性が良いものであればよく、いかなる炭素系原料および黒鉛化プロセスを経過したものであってもかまわない。

## 【0019】

熱プラズマ処理に供される材料および熱プラズマ処理後の炭素質材料は、粒子からなる粉末であって、その平均粒径は0.5～100μm程度であることが好ましい。これらの粒子は球状であることが好ましいが、球状以外の形状、たとえば回転楕円体状や不定形状であってもよい。

## 【0020】

本発明における熱プラズマ処理は、たとえば「石垣隆正，セラミックス，30（1995

10

20

30

40

50

）No. 11, 1013～1016」、特開平7-31873号公報、前記特許文献1（特開平10-92432号公報）および前記特許文献2（特開2000-223121号公報）にしたがって行うことができる。

#### 【0021】

熱プラズマ処理には、例えば図1に示すような高周波熱プラズマの発生装置（熱プラズマトーチ）が用いられる。これは、プラズマトーチ中へ連続的に対象物を導入し、下部において回収するものである。図1の装置（トーチ）10は、水冷二重管11の外に高周波コイル12を巻き、その内部に高周波電磁誘導により熱プラズマを形成するものである。水冷二重管11の上部は蓋13が取り付けられており、蓋13には熱プラズマ処理に供する炭素原料の粉末とキャリアガスとを供給する粉末供給用水冷プローブ14が設置されている。また、装置（トーチ）10内部には、主としてプラズマ流を形成するためのセントラルガスG<sub>p</sub>、主としてプラズマ流の外側を包むためのシースガスG<sub>s</sub>が導入される。なお、以下では、セントラルガス、シースガスおよびキャリアガスをあわせてプラズマガスとすることがある。

#### 【0022】

熱プラズマの発生条件としては、通常、周波数0.5～6MHz、特に3～6MHz、投入電力3～60kWとすればよく、トーチ内部の圧力は1～100kPaとすればよく、特に10～70kPaとすることが好ましい。

#### 【0023】

プラズマガスとしては、少なくともArを用いることが好ましく、Arと、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>およびCOの少なくとも1種とを併用することがより好ましい。特にH<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>とArとの併用や、これらにさらにCO<sub>2</sub>を加えることが好ましい。プラズマガス中において、Ar以外のガスの体積比は1～20%であることが好ましい。セントラルガス、シースガスおよびキャリアガスのそれぞれに用いるガスの種類は特に限定されないが、いずれも少なくともArを含むことが好ましく、特にシースガスには、トーチ内壁を保護するため、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>のような二原子気体を混合することが好ましい。プラズマガスとして少なくともH<sub>2</sub>を用いると、本発明の効果、特に初回の充放電効率の向上率を高くできる。セントラルガスとシースガスとの合計流量は、通常、2～200リットル/分、好ましくは30～130リットル/分とすればよい。

#### 【0024】

このような条件下で発生する熱プラズマ中に導入される粉末量は、1分あたりの導入量で0.001～0.5kgとすることが好ましい。キャリアガスの流量は1～100リットル/分とすればよい。

#### 【0025】

プラズマガスを適宜選択することにより、熱プラズマ処理による効果を制御できる。たとえば、N<sub>2</sub>に比べH<sub>2</sub>は熱伝導率が高いので、H<sub>2</sub>を使った場合には、通常、加熱効率がより高くなる。

#### 【0026】

このような装置を用いることにより、3,000～15,000℃の還元性、酸化性または反応性の雰囲気中での熱プラズマ処理が可能になる。本発明では、3,000～15,000℃の温度域における粉末の滞留時間を、0.001～10秒、特に0.02～0.5秒程度とすることが好ましい。

#### 【0027】

プラズマトーチの大きさは特に限定されないが、たとえば図1に示す構造とする場合には、管径10～1000mm、特に50～100mm程度、高さ50～3000mm、特に200～3000mm程度とすることが好ましい。

#### 【0028】

なお、炭素粉末は、単独で熱プラズマ処理してもよいが、酸化物を混合した状態で熱プラズマ処理してもよい。この場合に用いる酸化物としては、例えばコバルト酸リチウム（LiCoO<sub>2</sub>）、ニッケル酸リチウム（LiNiO<sub>2</sub>）、マンガン酸リチウム（LiMnO<sub>2</sub>）などがある。

$n\text{O}_2$  )、リチウムマンガンスピネル ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  )、リチウムバナジウム化合物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、オリビン型  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M}:\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) などが好ましい。混合物中の酸化物の比率は、5質量%以下とすることが好ましい。

#### 【0029】

本明細書において炭素質材料とは、純炭素からなる材料と、炭素以外の元素も含有する材料とを包含する概念である。ただし、炭素以外の元素が多く含まれると比抵抗が高くなってしまうため、熱プラズマ処理後においては、炭素質材料中における炭素以外の元素の含有量は3質量%以下であることが好ましい。炭素以外の元素は、炭化する前の原料組成に由来するものが主であり、主に窒素や硫黄などである。

#### 【0030】

本発明では、上記した熱プラズマ処理が終了した後、炭素質材料を空気に触れさせることなく電極化する。たとえば図1に示す熱プラズマ処理装置においては、水冷二重管11の下側にあるチャンバ15内に堆積した処理済みの炭素質材料を、空気に触れさせることなくチャンバ15外に回収し、そのまま空気に触れされることなくバインダで結合して電極を得る。空気に触れさせないためには、たとえばチャンバ15の取り出し口をエアロック構造とすればよい。

#### 【0031】

チャンバ15から取り出した後、電極作製完了までは炭素質材料をAr等の希ガス雰囲気中で扱う。希ガスは、工業用として市販されているものをそのまま用いることができるが、乾燥している必要がある。乾燥の程度は、好ましくは露点 $-50^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは露点 $-70^\circ\text{C}$ 以下であることが望ましい。

#### 【0032】

炭素質材料を電極化する際に用いるバインダは特に限定されず、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、ポリフッ化ビニル (PVF) などのフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム (VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム (VDF-HFP-TEFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム (VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム (VDF-PFP-TEFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム (VDF-PFMVE-TEFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム (VDF-CTFE系フッ素ゴム)、などのビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系フッ素ゴム (TFE-P系フッ素ゴム)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル系フッ素ゴムおよび熱可塑性フッ素ゴム (例えば、ダイキン工業製ダイエルサーモプラスチック) 等を使用することができる。また、フッ素系以外のバインダ、たとえばスチレンブタジエンゴム (SBR) も使用可能である。

#### 【0033】

上記バインダは、通常、粉末状として溶媒 (溶剤) 中に溶解あるいは分散した状態で使用されるが、溶媒を用いずに粉末のまま使用される場合もある。用いる溶媒は非水系のものであり、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン等の各種溶媒を目的に応じて選択すればよい。

#### 【0034】

なお、炭素質材料とバインダとを混合する際に、酸化物を加えてもよい。この場合の酸化

10

20

30

40

50

物としては、上述した熱プラズマ処理の際に炭素原料と混合され得るものとして挙げた各種酸化物が好ましい。この場合、酸化物／（炭素質材料＋酸化物）は、5質量％以下とすることが好ましい。

【0035】

また、炭素質材料には、導電助剤を混合することが好ましい。導電助剤としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、あるいは導電性を示す酸化物や窒化物等が挙げられる。導電助剤の使用量は、炭素質材料の1～15質量％程度とすればよい。

【0036】

バインダの使用量は、固形分：バインダ＝80：20～95：5、さらには85：15～93：7であることが好ましい。このような量比で用いることで結着性が良好になる。なお、固形分とは、炭素質材料、上記酸化物、導電助剤である。

10

【0037】

リチウムイオン二次電池等の負極の製造に際しては、負極層を形成するための負極層用塗料を調製し、これを集電体表面に塗布する。

【0038】

負極層用塗料は、炭素質材料、バインダおよび各種添加剤等を必要に応じて溶剤などとともに攪拌機、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダー等の分散装置により混合分散して得られる。この場合の炭素質材料の平均粒径（粒子が球状でないときは投影面積を円に換算した相当径）は、好ましくは15～40 $\mu\text{m}$ である。

【0039】

集電体の材質および形状については負極の場合は特に限定されず、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをいれればよい。また、多孔性材料、たとえばポーラスメタル（発泡メタル）やカーボンペーパーなども使用可能である。

20

【0040】

上記のような負極層用塗料を、上記集電体に塗設して負極が形成される。塗設の方法は特に限定されず、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法を用いれればよい。その後、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行う。

30

【0041】

本発明では、このようにして製造した負極を用いて、リチウムイオン二次電池を製造する。電池製造に際しては、負極製造に引き続いて負極を空気にさらさない必要がある。そのために、製造工程の少なくとも一部、すなわち、少なくとも負極が電池の外装体中に封入されるまでの工程を、たとえばグローブボックスなどを用いて希ガス中で実施する。また、負極は、電池製造工程に供されるまで、乾燥した希ガス中に保管される必要がある。

【0042】

炭素質材料から形成された負極とともに、リチウムイオン二次電池では正極および電解液が用いられる。

【0043】

正極材料としては、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、または導電性高分子材料を用いればよく、例えばコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $\text{LiNiO}_2$ ）、マンガン酸リチウム（ $\text{LiMnO}_2$ ）、リチウムマンガンスピネル（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、リチウムバナジウム化合物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、オリビン型 $\text{LiMPO}_4$ （ $\text{M}:\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ）、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセンなどが挙げられ、特公昭61-53828号公報、特公昭63-59507号公報等に記載のものが挙げられる。

40

【0044】

なお、正極材料に金属酸化物や金属硫化物等を用いる場合、導電剤として、グラファイト

50



、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の炭素質材料等を含有させることが好ましい。

#### 【0045】

正極は、正極層を形成するための正極層用塗料を用い、負極と同様にして製造することができる。この場合の集電体はアルミニウム、チタン、ステンレス鋼等の金属や合金を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものを用いればよい。

#### 【0046】

電解液は、リチウム含有電解質を非水溶媒に溶解して調製する。リチウム含有電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等から適宜選択すればよく、また、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ のようなリチウムイミド塩や、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ を使用することもできる。非水溶媒としては、例えば、エーテル類、ケトン類、カーボネート類等、特開昭63-121260号公報などに例示される有機溶媒から選択することができるが、本発明では特にカーボネート類を用いることが好ましい。カーボネート類のうちでは、特にエチレンカーボネートを主成分とし他の溶媒を1種類以上添加した混合溶媒を用いることが好ましい。混合比率は、通常、エチレンカーボネート：他の溶媒＝5～70：95～30（体積比）とすることが好ましい。エチレンカーボネートは凝固点が36.4℃と高く、常温では固化しているため、エチレンカーボネート単独では電池の電解液としては使用できないが、凝固点の低い他の溶媒を1種類以上添加することにより、混合溶媒の凝固点が低くなり、使用可能となる。この場合の他の溶媒としてはエチレンカーボネートの凝固点を低くするものであれば何でもよい。例えばジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-オクタノイックラクトン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、1,3-ジオキソラナン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサン、ブチレンカーボネート、蟻酸メチルなどが挙げられる。負極の活物質として炭素質材料を用い、かつ前記混合溶媒を用いることにより、電池容量が著しく向上し、不可逆容量率を十分に低くすることができる。

#### 【0047】

また、電解液を有機高分子によりゲル化した固体電解質もしくはリチウム塩を高分子中に溶解させた電解質、例えばポリエチレンオキサイドにリチウム塩を溶解させた、電解液を全く含まない電解質を使用することもできる。またはリチウムイオン導電性無機化合物（例えばヨウ化リチウム）と有機高分子化合物の複合化材料が利用できる。

#### 【0048】

本発明が適用されるリチウムイオン二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレータとを、扁平渦巻状に巻回して巻回式極板群としたり、これらを平板状として積層して積層式極板群とし、これら極板群を外装体中に封入した構造とするのが一般的である。

#### 【0049】

図3に、リチウムイオン二次電池の構成例を示す。この電池は、負極31、固体電解質からなるセパレータ4および正極51とを熱圧着して発電要素を作製し、これを袋状の外装体101内に封入したものである。なお、図3では、外装体101から引き出すリード線の図示は省略してある。外装体101には、金属（Al等）やガラス、セラミクスなどの無機材料から構成される無機箔からなるガスバリア層と、合成樹脂からなる補強層、接着層とを積層したラミネートフィルムを用いるのが一般的である。フィルムを用いて袋状の外装体を形成するには、フィルム同士を熱溶着したり、フィルム同士を接着剤や接合部材により接着したりすればよい。

#### 【0050】

リチウムイオン二次電池は、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池などとして使用される。

10

20

30

40

50

## 【0051】

なお、表面処理として熱プラズマ処理を行った場合に本発明は特に有効であるが、本発明は熱プラズマ処理以外の表面処理を行う場合にも適用可能である。本発明における表面処理には、炭素質材料の表面に対し活性点を付加する処理（たとえば官能基で修飾する処理）が包含される。このような処理後に炭素質材料を空気にさらすと、水分の吸着や電極特性を害する官能基の吸着が生じ、程度の差こそあれ電極特性を低下させる。したがって、表面処理後に空気との接触を避ける本発明は、上記表面処理のいずれに対しても有効である。なお、本発明における表面処理には、空気中等の酸化性雰囲気中に放置する処理は含まれない。

## 【0052】

このような表面処理には、たとえば炭素質材料の粉碎またはミリングが含まれる。粉碎またはミリングにより炭素質材料表面の活性が向上し、電極材料としての特性が向上する。粉碎またはミリングに用いる手段および具体的条件は、電極材料としての特性が向上するように設定すればよく、特に限定はされないが、処理は希ガス中で行うことが好ましい。また、粉碎手段としては、たとえば、炭素質材料とアルミナボール等の粉碎媒体とを入れたポットを回転させることにより行うことができる。処理時間はたとえば1～48時間程度とすればよい。

## 【0053】

また、このほかの表面処理として、炭素質材料を分散させた特定の有機溶媒に超音波を印加する処理も挙げられる。この処理では、進行波型超音波印加により有機溶媒が炭化して析出する。析出は、分散している炭素質材料の表面で生じるため、炭素質材料の表面に、不要な官能基等の吸着がない炭素被覆を形成することができる。前記特定の有機溶媒としては、たとえばo-ジクロロベンゼンが挙げられる。

## 【0054】

## 【実施例】

## 実施例1（Arガス中で電極作製）

## 炭素粉末サンプルの作製

表1に示す炭素粉末サンプルを、以下の手順で作製した。

## 【0055】

まず、図1に示すようなプラズマトーチを用い、炭素粉末としてメソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）を連続的に散布して熱プラズマ処理を施した。なお、MCMBは、球状の人造黒鉛である。熱プラズマ処理の際には、表1に示すプラズマガスを用い、トーチ内の圧力は5.3 kPaとし、周波数は2 MHzとし、投入電力は40 kWとし、粉末供給速度は4 g/minとし、粉末供給開始から処理終了までの時間は5分間とした。モデル計算によれば、プラズマ温度は10,000℃以上となる。なお、プラズマガスとして混合ガスを用いた場合の流量比は、Ar + H<sub>2</sub>ではAr : H<sub>2</sub> = 93 : 7とし、Ar + H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ではAr : H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 87 : 7 : 6とし、Ar + N<sub>2</sub>ではAr : N<sub>2</sub> = 93 : 7とし、Ar + N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ではAr : N<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 87 : 7 : 6とした。

## 【0056】

熱プラズマ処理後、処理装置内において炭素粉末を密閉容器に封入し、次いで、この密閉容器を乾燥Arガスフロー雰囲気（露点-80℃以下）のグローブボックス内にただちに移動し、以降の作業（電極作製）はグローブボックス内で行った。

## 【0057】

## サンプルの分析

各サンプルについて、昇温脱離質量分析計（TDS）を用い、サンプルの単位質量あたりのH<sub>2</sub>O脱離量を測定した。また、各サンプルのBET比表面積をN<sub>2</sub>吸着により測定した。また、各サンプルの粒度分布をレーザー回折粒子径測定装置により測定し、平均粒径を求めた。なお、粒度分布は、いずれのサンプルでも粗粒子側と微粒子側とにそれぞれピークが認められた。また、各サンプルについてCu-Kα線を用いたX線回折を行い、黒鉛の格子面間隔、すなわち（002）面の格子面間隔d<sub>002</sub>を測定した。これらの分析

10

20

30

40

50

の結果を表 1 に示す。

#### 【0058】

##### 電極の作製

上記サンプルを用いて電極を作製した。なお、電極作製作業は、すべて乾燥 Ar ガスフロー雰囲気（露点 -80℃以下）のグローブボックス内で行った。

#### 【0059】

乾燥 Ar ガス中で加熱減圧乾燥を十分に行ったポリフッ化ビニリデンからなるバインダと炭素粉末サンプルとを、炭素粉末：バインダ=90：10となるように混合し、得られた混合物に、乾燥 Ar ガス中で加熱減圧乾燥を十分に行った N-メチルピロリドンを加えて混練することにより、塗料を調製した。

#### 【0060】

この塗料をメタルマスク印刷法で 15 mm×15 mm×0.1 mm の銅箔上に平面寸法が 10 mm×10 mm となるように塗布した後、乾燥 Ar ガスフロー中において 150℃で 30 分間、引き続き真空下において 200℃で 1 時間加熱することにより乾燥させた。次いで、塗膜形成領域を中心として銅箔を直径 14 mm に打ち抜き、電極サンプルを得た。

#### 【0061】

##### 電極特性の評価

図 2 に示す構成のセルを用いて充放電測定を行うことにより、電極特性を評価した。図 2 に示すセルは、ステンレス鋼からなる容器 1 内に、作用極 3、セパレータ 4、対極兼参照極 5 が配置されているもので、容器 1 内には電解液 6 が封入されている。また、容器 1 の上部には、図示するようにステンレス鋼からなる密閉蓋 2 が設置されている。容器 1 内の空間は、気密および電気絶縁のために設けられた Oリング 7（ポリテトラフルオロエチレン製）によって、密閉されている。

#### 【0062】

上記電極を作用極 3 として用い、対極兼参照極 5 には金属リチウムを用いた。電解液 6 には、LiPF<sub>6</sub> を 1 M の濃度となるように溶解した混合溶媒を用いた。混合溶媒は、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートを体積比で 1：1 に混合することにより調製した。

#### 【0063】

充放電測定に際し、初回から 3 回目までは、容量および充放電効率に速度論的影響が及びにくいように電流密度を 0.25 mA/cm<sup>2</sup> という低い値とし、充電は 0 V vs. Li となるまで、放電は 3 V vs. Li となるまでそれぞれ行い、3 回目の測定における放電容量を可逆容量とした。

#### 【0064】

炭素サンプルの単位質量あたりの可逆容量および初回の充放電測定における充放電効率を、それぞれ表 1 に示す。

#### 【0065】

##### 比較例 1（空气中で電極作製）

熱プラズマ処理後、空気中に取り出したほかは実施例 1 と同様にして、表 1 に示す炭素粉末サンプルを作製した。電極作製作業は、200℃での 1 時間加熱を真空下で行ったほかは、すべてを空気中に行い、そのほかは実施例 1 と同じとした。得られた炭素粉末サンプルおよび電極について、実施例 1 と同様な測定を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0066】

##### 比較例 2（熱プラズマ処理なし）

熱プラズマ処理を施さない炭素粉末を用いたほかは比較例 1 と同様にして、電極を作製した。この炭素粉末および電極について、実施例 1 と同様な測定を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0067】

##### 【表 1】

表 1

サンプル No.	プラズマ ガス	処理後 雰囲気	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	d002 (nm)	H <sub>2</sub> O ( $\mu\text{mol/g}$ )	可逆 容量 (mAh/g)	初回の 充放電効率 (%)
101 (実施例 1)	Ar+H <sub>2</sub>	Ar	2.2	12	0.337	<3.0	316	94.9
201 (比較例 1)	Ar+H <sub>2</sub>	空気	2.2	12	0.337	8.5	305	91.3
102 (実施例 1)	Ar+H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	Ar	1.6	12	0.336	<3.0	311	94.2
202 (比較例 1)	Ar+H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	空気	1.6	12	0.336	6.5	301	91.4
103 (実施例 1)	Ar+N <sub>2</sub>	Ar	3.2	12	0.337	<3.0	308	91.7
203 (比較例 1)	Ar+N <sub>2</sub>	空気	3.2	12	0.337	6.0	303	91.2
104 (実施例 1)	Ar+N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	Ar	1.5	12	0.336	<3.0	311	92.6
204 (比較例 1)	Ar+N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	空気	1.5	12	0.336	11.6	292	91.4
301 (比較例 2)	未処理	空気	1.8	11	0.337	14.7	285	90.2

## 【0068】

表 1 に示される結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、実施例 1 と比較例 1 とを比較すると、実施例 1 のほうが、可逆容量が高く、初回の充放電効率が高い（不可逆容量が低い）ことがわかる。また、初回の充放電効率の向上率は、プラズマガスとして H<sub>2</sub> を用いた場合に特に高くなることがわかる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明において熱プラズマ処理を行うために用いる高周波熱プラズマの発生装置（プラズマトーチ）の概略構成図である。

【図 2】電気化学測定用セルの概略構成図である。

【図 3】リチウムイオン二次電池の構成例を示す断面図である。

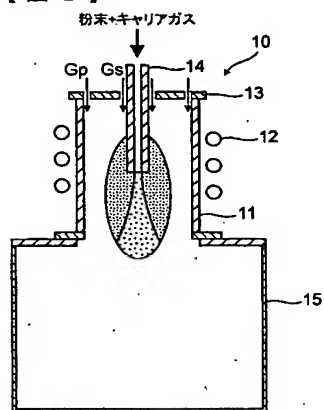
## 【符号の説明】

- 1 容器
- 101 外装体
- 2 密閉蓋

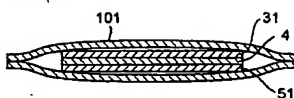
- 3 作用極
- 3 1 負極
- 4 セパレータ
- 5 対極兼参照極
- 5 1 正極
- 6 電解液
- 1 0 高周波熱プラズマの発生装置 (プラズマトーチ)
- 1 1 水冷二重管
- 1 2 高周波コイル
- 1 3 蓋
- 1 4 粉末供給用水冷プローブ
- 1 5 チャンバ
- G p セントラルガス
- G s シースガス

10

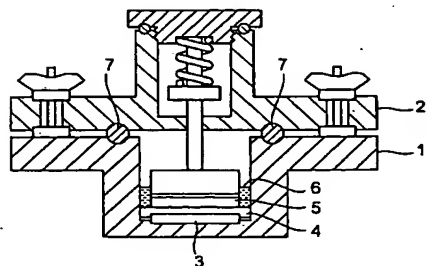
【図 1】



【図 3】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 石垣 隆正

茨城県つくば市千現一丁目2番1号独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AL06 AM03 AM05 AM07 CJ24 CJ28 DJ14 DJ16

5H050 AA02 AA08 BA17 CB07 FA15 FA17 GA24 GA27 GA28